



Carlos André Martins Brígido

Licenciado em Ciências de Engenharia Física

Montagem de um monocromador trocoidal de electrões

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em

Engenharia Física

Orientador: Filipe Ferreira da Silva, Professor Auxiliar
Faculdade de Ciências e Tecnologia
Universidade NOVA de Lisboa

Júri:

Presidente: Doutora Maria Isabel Simões Catarino, Professora Auxiliar
Faculdade de Ciências e Tecnologia
Universidade NOVA de Lisboa

Arguente(s): Doutor Orlando M.N.D. Teodoro, Professor Associado com Agregação
Faculdade de Ciências e Tecnologia
Universidade NOVA de Lisboa

Vogal(ais): Doutor Filipe Ferreira da Silva, Professor Auxiliar
Faculdade de Ciências e Tecnologia
Universidade NOVA de Lisboa



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Outubro 2019

Montagem de um monocromador trocoidal de electrões

Copyright © Carlos André Martins Brígido, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Doutor Filipe Ferreira da Silva, pela oportunidade, orientação, incentivo, ajuda, compreensão, dedicação e disponibilidade demonstrada ao longo da dissertação.

Ao Professor Doutor Paulo Manuel Limão-Vieira, pela ajuda, boa disposição e valerosos conselhos disponibilizados.

Ao Senhor Afonso, por todo o apoio e animação proporcionado.

Ao João Silva, Mónica Mendes, Ana Lozano, Sarvesh Kumar e Rodrigo Rodrigues, pela ajuda, boa disposição, excelente estilo musical e risadas que me proporcionaram ao longo da dissertação.

À Fundação para a Ciência e Tecnologia – FCT pelo projecto financiado PTDC/FIS-AQM/31215/2017

Aos meus pais, por toda a confiança depositada e o apoio incansável ao longo dos anos.

Aos meus amigos, em particular ao João Serrano, pela animação, compreensão, companheirismo, ajuda e grande paciência para as minhas piadas que me permitiu ultrapassar tantos obstáculos.

A todos, muito obrigado!

RESUMO

Electrões de baixa energia desempenham um papel fundamental na indução de reacções químicas a nível molecular. Através destas reacções é possível caracterizar padrões de fragmentação de diferentes moléculas. Processos de captura electrónica dissociativa podem ser mimetizados em estudos de fase gasosa, através do uso de equipamentos de feixes-cruzados de electrão-molécula. O objectivo desta dissertação é implementar e otimizar um monocromador trocoidal de electrões (TEM), determinando a resolução em energia do feixe de electrões pelo método do campo retardador, para energias abaixo de 10 eV. Este feixe é gerado através de um filamento de tungsténio, e através de um campo eléctrico perpendicular a um campo magnético, é formado um feixe de electrões monoenergético. Devido à orientação ortogonal de \mathbf{E} e \mathbf{B} os electrões tendem a deflectir em direcção perpendicular a ambos os campos. Este feixe é focado até à zona de colisão, onde interage com o feixe molecular. A largura a meia altura (FWHM) do perfil da derivada da corrente de electrões detectada na gaiola de Faraday em função do campo retardador corresponde à resolução em energia do feixe. A melhor resolução em energia obtida foi de ~260 meV para um feixe de electrões a ~0 eV.

Palavras-chave: *electrões de baixa energia; captura electrónica dissociativa; monocromador trocoidal de electrões; FWHM.*

ABSTRACT

Low energy electrons play a key role in inducing molecular chemical reactions. Through these reactions it is possible to characterize fragmentation pathways of different molecules. Gas phase dissociative electron attachment processes can be explored in an electron-molecule crossed-beam setup. The objective of this dissertation is to implement and optimize a trochoidal electron monochromator (TEM), and to determine the energy resolution of the electron beam by means of retarding field method, for electron energy below 10 eV. The electron beam generated from a tungsten filament passes through an electric field perpendicular to a magnetic field, forming a monoenergetic electron beam. Due to the $\mathbf{E} \times \mathbf{B}$, the electrons drift in a direction orthogonal to both fields. This beam is focused to the collision zone where it will interact with the molecular beam. The differentiation of the electron current detected at Faraday cup as function of the retarding field, corresponds to the energetic profile of the beam at Full Width at Half Maximum (FWHM). The best energy resolution obtained was ~260 meV at ~ 0 eV electron beam.

Key Words: *low energy electrons; dissociative electron attachment; trochoidal electron monochromator; FWHM.*

ÍNDICE

Lista de Figuras.	xiii
Lista de Abreviaturas.	xv
Lista de Símbolos.	xvii
1. Contextualização	1
2. Introdução	5
2.1. Interação de electrões de baixa energia.....	5
2.2. Monocromador trocoidal de electrões	8
3. Montagem Experimental.	11
3.1. Dimensionamento.	11
3.2. Implementação do Monocromador.....	15
3.2.1. Conjunto de lentes M.....	16
3.2.2. Conjunto de lentes C.	18
3.2.3. Conjunto de lentes F.	19
3.3. Resolução em Energia.....	19
3.4. Montagem do sistema eléctrico do monocromador.....	21
3.5. Bobinas de Helmholtz.	24

ÍNDICE

3.6. Sistema de Vácuo.	26
4. Análise e Discussão de Resultados.	27
5. Conclusão.	35
6. Trabalho Futuro.	37
Bibliografia.	39

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Princípio de funcionamento de um analisador trocoidal.....	9
Figura 2 - Imagem esquemática do TEM.....	12
Figura 3 - Conjunto de lentes M, C e F.....	13
Figura 4 - Base que fixa do monocromador à flange, com um varão de suporte e lâmpada associada.	14
Figura 5 - Visualização da câmara de vácuo composta por seis flanges.	15
Figura 6 – Montagem completa do TEM fixado na flange F.....	16
Figura 7 - Análise de resolução em energia do feixe de electrões a ~ 0 eV.....	21
Figura 8 - Sistema eléctrico da alimentação das lentes electroestáticas do monocromador.	22
Figura 9 – Esquema genérico do funcionamento eléctrico do monocromador.....	23
Figura 10 - Visualização das bobinas de Helmholtz alinhadas	24
Figura 11 - Ajuste linear do campo magnético em função da corrente aplicada nas bobinas.	25
Figura 12 - Esquemático do sistema de vácuo.	26
Figura 13 - Simulação do comportamento do feixe de electrões, no monocromador trocoidal de electrões.	28
Figura 14 - Resolução esperada com efeito na simulação efectuada.....	28
Figura 15 - Corrente medida na gaiola de Faraday, com o ajuste associado.....	29
Figura 16 - Derivada positiva e negativa da corrente adquirida na gaiola de Faraday. ..	30
Figura 17 – Análise da resolução em energia do feixe de electrões a ~ 0 eV.....	31
Figura 18 - Corrente medida na gaiola de Faraday para três energias diferentes.	32

LISTA DE ABREVIATURAS

ADN – *ácido desoxirribonucleico*

CEFITEC – *Centro de Física e Investigação Tecnológica*

FEBID – *Focused Electron Beam Induced Decomposition*

FDA – *Food and Drug Administration*

FWHM – *Full Width Half Maximum*

HIV – *Human Immunodeficiency Virus*

LCAM – *Laboratório de Colisões Atômicas e Molecular*

LUMO – *Lowest unoccupied molecular orbital*

TEM – *Trochoidal Electron Monochromator*

TOF – *Time of Flight*

LISTA DE SIMBOLOS

e^-	Electrão
m	Massa do electrão
B	Campo Magnético
E	Campo Eléctrico
v_d	Velocidade de desvio
v_0	Velocidade do electrão
x	Distância de desvio
l	Comprimento
Δw	Resolução energética
$U_{Energia\ electrões}$	Tensão flutuante das lentes M
$U_{Campo\ Retardador}$	Potencial retardador aplicado na gaiola de Faraday
S_2O	Monóxido de dióxifre
S_2O_2	Dióxido de dióxifre
$HCCCN$	Cianoacetileno
$TTIP$	Tetraisopropóxido de titânio
$TiCl_4$	Tetracloreto de titânio

CONTEXTUALIZAÇÃO

A compreensão detalhada dos processos de interacção da radiação ionizante com a matéria (sistemas biológicos e não biológicos) tem despertado nas últimas décadas, o interesse da comunidade científica. Sabe-se que o impacto da radiação ionizante de alta energia com a matéria leva à formação de uma grande quantidade de espécies secundárias ao longo do livre percurso médio percorrido, sendo os electrões secundários de baixa energia (<100 eV), a espécie mais abundante ¹. As reacções físicas e químicas sequenciais que ocorrem nos primeiros instantes após a irradiação ($\sim 10^{-16}$ s) resultam na quebra de ligações dos constituintes moleculares levando à formação de novas espécies, entre as quais radicais livres.

Reacções iniciadas por electrões de baixa energia têm um papel decisivo em diferentes sistemas sendo, deste modo, importantes em diversas aplicações. Do ponto de vista biológico, a maior aplicação da radiação ionizante é na área da medicina, em processos de radiodiagnóstico e tratamento com radiação de alta energia. Os electrões de baixa energia formados durante o processo de irradiação, e antes de serem termalizados, desencadeiam diversas reacções químicas e físicas no meio celular. Estas reacções resultam na fragmentação de estruturas celulares fundamentais aos sistemas vivos, tais como proteínas, lípidos e moléculas de ADN, entre outras ². Estas reacções são induzidas por electrões com energias abaixo do limiar de ionização (<10 eV) ou mesmo abaixo do limiar de excitação (<3 eV) ³. O conhecimento detalhado destes processos ao

CAPÍTULO 1. CONTEXTUALIZAÇÃO

nível molecular permite, o melhoramento e optimização da eficiência de tratamentos de radio e quimioterapia ⁴. Na área da saúde, para além das aplicações em tratamentos com radiação, reacções induzidas por electrões de baixa energia podem fornecer informação útil a nível farmacológico. O desenvolvimento de novos fármacos que aumentem a eficácia do tratamento de doenças, como o cancro, HIV, diabetes, entre outras, preocupa a comunidade científica e tem sido um motor na aceleração da procura de soluções mais eficazes. Recentemente, compostos de boro têm sido propostos como sendo altamente eficazes para o desenvolvimento de novos fármacos. Um exemplo de sucesso é o BORTEZOMIB (Velcade®), ⁵ aprovado pela FDA para utilização em prática clínica. A presença de boro nestes compostos pode ser a chave para o desenvolvimento de fármacos menos tóxicos para o organismo, e por sua vez com menos efeitos secundários. A interacção com electrões de baixa energia com compostos contendo boro conduz a padrões de fragmentação precisos que poderão contribuir para o desenho e desenvolvimento de novos fármacos ^{6,7}.

Electrões de baixa energia são também produzidos como espécie secundária em processos de nanofabricação do tipo *Focused Electron Beam Induced Decomposition* (FEBID) ¹. Neste tipo de processos, um feixe de electrões de alta energia incide com uma superfície com elevada densidade de compostos organometálicos. Estes compostos por acção do feixe incidente são degradados, ficando o átomo metálico na superfície e a parte orgânica é bombeada. Contudo, o feixe de electrões de alta energia, ao interagir com o substracto, cria um número elevado de electrões com energias abaixo dos 100 eV. Assim, é fundamental conhecer os processos iniciados por interacções dos electrões secundários provenientes da interacção do feixe primário de electrões com o substrato. A precisão e a pureza das nanodeposições metálicas, quer em dimensão (10 nm), quer em forma, pode ser conseguida através do controlo deste tipo de reacções secundárias iniciadas por electrões secundários de baixa energia ¹.

Os efeitos da radiação estão também presentes em diversos processos atmosféricos e astrofísicos ⁸. Em meio interestelar a presença de electrões livres

CAPÍTULO 1. CONTEXTUALIZAÇÃO

e de radicais livres é elevada, desencadeando reacções por transferência de electrão ou mesmo de interacção de electrões livres com alvos moleculares. Como exemplo, o trabalho de Field *et al.*⁹ descreve interacções electrónicas em dois radicais livres instáveis, S_2O e S_2O_2 , com o intuito de caracterizar os processos ocorrentes em modelos de plasma e ambientes de elevada concentração de radicais e electrões livres. A importância do uso de electrões de baixa energia, está relacionada com a fragmentação destas moléculas através do processo de captura electrónica dissociativa, observando-se a formação de iões progenitores, S_2O^+ e $S_2O_2^+$. Mais tarde, em 2006, estudos de Graupner *et al.*⁸ descrevem interacções electrónicas com a molécula HCCCN, existente em grande abundância na atmosfera de uma das luas de Saturno, Titã. A importância do estudo da molécula HCCCN, deve-se ao facto de na sua interacção com electrões de baixa energia (~ 1.6 eV e ~ 5.3 eV), existir a quebra de ligação da molécula que leva à formação de $CCCN^-$ e CN^- , presentes no meio interestelar.

Com tudo isto, e de forma a compreender os mecanismos de fragmentação e dos comportamentos ao nível molecular, é essencial estudar processos de interacção electrónica de forma isolada, i. e., através de estudos da interacção do tipo electrão-molécula. Para tal, do ponto de vista experimental, é necessário desenvolver equipamento científico capaz de atingir as condições para estes estudos. Para o estudo de interacções de electrões de baixa energia com alvos moleculares isolados é necessário o uso de uma fonte de electrões, um espectrómetro de massa e um detector, para além de todo o sistema complementar de electrónica, aquisição de dados e sistema de vácuo. A produção de um feixe de electrões de baixa energia, pode ser conseguido através de um canhão simples de electrões, de um monocromador hemisférico de electrões ou de um monocromador trocoidal de electrões (TEM). Um canhão simples de electrões produz um feixe de electrões colimado em que os electrões possuem uma energia cinética precisa. Apesar de ser utilizado para a produção de feixes com alta energia (keV), também é possível a produção de feixes com baixa energia ($\sim 1-10$ eV)¹⁰. A maior desvantagem do canhão simples de

CAPÍTULO 1. CONTEXTUALIZAÇÃO

electrões é a baixa resolução em energia devido à elevada dispersão do feixe de electrões ($\sim 1\text{eV}$ *full width half maximum* (FWHM)). A obtenção de uma elevada resolução em energia é essencial para o estudo detalhado de mecanismos iniciados por electrões de baixa energia. De forma a colmatar este problema, surge a necessidade do uso de um monocromador de electrões com capacidade de produção de um feixe de electrões com uma dispersão energética de $\sim 100\text{meV}$ (FWHM).

A presente dissertação tem como objectivo a construção de um TEM com uma resolução em energia esperada de $\sim 100\text{meV}$ (FWHM). Um TEM usa a combinação de um campo eléctrico e um campo magnético externo uniforme, produzido por um par de bobinas de Helmholtz. Deste modo consegue-se extrair um feixe monoenergético, e consequentemente melhorar a sua resolução em energia.

O Laboratório de Colisões Atómicas e Moleculares (LCAM), do Centro de Física e Investigação Tecnológica - CEFITEC, do Departamento de Física, da FCT-NOVA, desenvolve estudos de interacção electrónica de electrões de baixa energia com moléculas orgânicas em fase gasosa. Este trabalho de dissertação, insere-se no plano científico do LCAM, através da sua integração em projecto financiado pela Fundação para a Ciência e Tecnologia (PTDC/FIS-AQM/31215/2017). O objectivo principal do referido projecto é o estudo de reacções de electrões de baixa energia com compostos de boro para aplicações farmacêuticas. O plano da presente dissertação engloba a fase de concepção e optimização do TEM, bem como a implementação da electrónica e do sistema de vácuo associados



INTRODUÇÃO

Neste capítulo são introduzidos os principais conceitos relacionados com reacções iniciadas por electrões de baixa energia. Diferentes processos de interacção, nomeadamente ionização e captura electrónica dissociativa, assim como processos concorrentes, denominados de auto-libertação são descritos neste capítulo. É ainda descrito o canhão de electrões construído e optimizado no âmbito deste trabalho de dissertação.

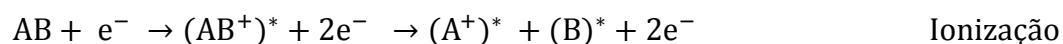
2.1. Interacção de electrões de baixa energia

Como referenciado anteriormente, as interacções electrónicas entre electrões de baixa energia e moléculas têm um papel importante com aplicações em diversas áreas. Estas interacções podem desencadear diversos processos, desde mecanismos biológicos a nível celular, eficiência de radio e quimioterapia, desenvolvimento de novos fármacos, aplicações nanotecnológicas, entre outros. As interacções de electrões de baixa energia com moléculas de relevância biológica, têm sido objecto de estudo nas últimas décadas ⁷. No entanto existe um vasto espectro de alvos moleculares com pouco ou nenhum estudo neste tipo de interacção. Interacções de electrões de baixa energia com alvos moleculares isolados levam à fragmentação dos compostos alvo, com consequente formação de iões negativos. A nível biológico, foi demonstrado no

CAPÍTULO 2. INTRODUÇÃO

início do século XXI, pelo grupo do Professor Léon Sanche da Universidade de Sherbrook no Canadá ¹¹, que electrões com energia abaixo do limiar de ionização têm a capacidade de causar dano na molécula de ADN, resultando em quebras simples e duplas da cadeia. Esta interacção pode conduzir à formação de mutações, desenvolvimento de células tumorais e/ou morte celular. Estes electrões de baixa energia, são formados em grande número após interacção de radiação ionizante com o organismo. ². Primeiramente julgava-se que o dano do ADN fosse apenas devido às interacções directas da radiação ionizante que se faziam incidir sobre as células. Contudo, estudos recentes da interacção de electrões de baixa energia com ADN demonstram que o dano através da radiação directa é muito menos significativo quando comparado com o impacto dos electrões de baixa energia. Boudaiffa *et al.* ² e Lehnert *et al.* ¹² sugerem ainda que 70% do dano no ADN está relacionado com electrões de baixa energia e espécies altamente reactivas (radicais livres), enquanto os restantes 30% provém da interacção directa de radiação ionizante ¹³.

Na interacção de electrões de baixa energia com uma molécula existem variados mecanismos que podem causar a fragmentação da molécula alvo, desde ionização, excitação electrónica e captura electrónica. Contudo, neste trabalho o foco principal recai nos mecanismos de ionização, captura electrónica dissociativa e auto-libertação, descritos nas seguintes equações.



Num processo de ionização, existem duas propriedades físicas importantes. A primeira é a electroafinidade do átomo/molécula, que pode ser descrita como a capacidade que o núcleo de um átomo tem em atrair os electrões, levando à

CAPÍTULO 2. INTRODUÇÃO

formação de um ião negativo temporário estável. Por outras palavras, pode ser definida como a diferença de energia entre o átomo neutro (A) e o anião (A^-) no estado fundamental ¹⁴. A segunda propriedade é a energia de ionização do átomo/molécula, correspondendo à energia necessária para extrair um electrão do átomo/molécula. Basicamente, é um processo de libertação de electrões de um átomo ou molécula após impacto electrónico, o que consequentemente leva à sua ionização ¹⁵. Se a energia incidente na colisão electrão-molécula exceder a energia de ionização da respectiva molécula, o excesso de energia irá ser transferido para a molécula, deixando assim o catião num estado vibracional excitado, que posteriormente poderá levar à sua fragmentação. Este processo é denominado de ionização dissociativa, que difere da captura electrónica dissociativa, pois neste caso, a transferência de energia do electrão incidente leva à remoção de um electrão ligante da molécula e à formação do catião ¹.

O mecanismo de captura electrónica dissociativa é um processo ressonante em que o electrão fica aprisionado durante um determinado intervalo de tempo numa orbital vazia da molécula, formando assim um ião negativo temporário ¹⁶. A captura deste electrão ocorre somente para a orbital com uma energia bem definida ¹⁴. Consequentemente este ião negativo temporário que foi formado encontra-se num estado vibracional excitado. Devido à instabilidade do ião, criada pelo comportamento repulsivo inerente ao electrão que é capturado numa orbital molecular anti-ligante, este processo geralmente resulta em fragmentação do anião. Contudo, existe um processo concorrente ao mecanismo de captura electrónica dissociativa, em que o ião negativo temporário tende a desexcitar através da libertação do electrão, conhecido como o processo de autolibertação. Isto acontece, num processo inelástico, onde o electrão se liberta da molécula deixando-a num estado excitado diferente do fundamental, apesar de continuar a ser uma molécula neutra. A captura electrónica dissociativa pode ocorrer abaixo do limiar de ionização da molécula (< 10 eV para moléculas orgânicas), e geralmente é mais eficiente em energias incidentes baixas.

2.2. Monocromador trocoidal de electrões

O TEM foi originalmente desenvolvido por Stamatovic e Schulz ¹⁴ e tem sido utilizado em várias áreas da física, química, caracterização de superfícies ¹⁷ e em estudos de transmissão electrónica e interacção electrónica, i.e., captura electrónica dissociativa e ionização electrónica.

O desenvolvimento de um TEM na Universidade da Islândia, situada em Reykjavik, permitiu que fossem efectuados estudos com tetracloreto de titânio, $TiCl_4$, e tetraisopropóxido de titânio, $TTIP$, no grupo do Professor Oddur Ingólfsson ¹⁸, em processos de captura electrónica dissociativa com a interacção de electrões de baixa energia para melhoria de processos de FEBID ¹. Field *et al.* ² também utilizaram um TEM nos seus estudos de interacções electrónicas com as moléculas S_2O e S_2O_2 , com electrões de baixas energias. Voinov *et al.* ¹⁹ construíram um protótipo de um sistema que engloba a associação de um tempo de voo do tipo reflectrão com um TEM com o objectivo de realizar estudos de captura electrónica. Como existe a necessidade de uma elevada resolução em energia, a utilização deste tipo de fonte de electrões é preponderante nos trabalhos referenciados. A criação de feixes de electrões monoenergéticos é um pré-requisito importante no estudo da interacção de electrões de baixa energia com moléculas, especialmente em electrões com energias relativamente próximas de 0 eV (~ 100 meV). ^{20, 21}. No caso de um canhão de electrões do tipo TEM, os electrões são emitidos a partir de um filamento de tungsténio e acelerados com determinada energia, dando origem a uma corrente de electrões que é medida através de um electrómetro. Posteriormente, o feixe de electrões atravessa uma zona de cruzamento entre um campo eléctrico, E , e um campo magnético uniforme, B , onde adquirem um movimento circular em torno de um ponto fixo. A trajectória resultante é determinada pela soma vectorial da velocidade inicial antes da entrada na zona de campo, v_0 , com a velocidade de desvio, v_d , adquirida na actuação de ambos os campos (Figura 1) A velocidade de desvio é perpendicular ao campo eléctrico assim como ao campo magnético. Consequentemente, devido à combinação de ambos os campos, os electrões adquirem um movimento trocoidal ²². A combinação do campo eléctrico, que é

CAPÍTULO 2. INTRODUÇÃO

perpendicular ao campo magnético, é crucial neste tipo de dispositivo. Na inexistência de campo eléctrico, a velocidade adquirida pelos electrões teria a mesma direcção do campo magnético não existindo mudança na trajectória.

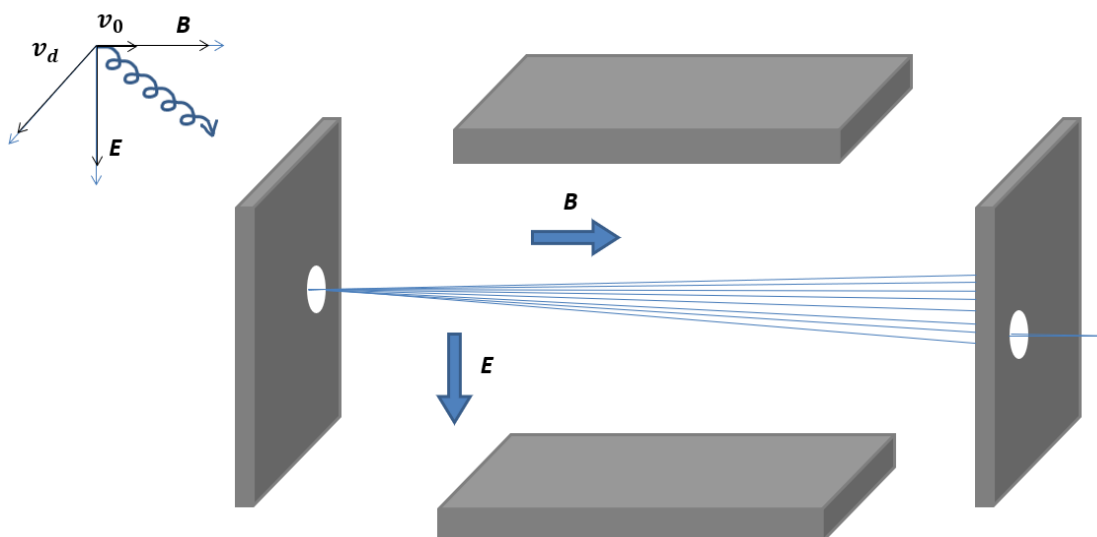


Figura 1 - Princípio de funcionamento de um analisador trocoidal ²³.

Esta combinação cria um feixe de electrões com uma baixa dispersão energética, melhorando assim a dispersão em energia do feixe original.

Na interacção entre o electrão e a molécula, o electrão apenas se liga a uma orbital desocupada se tiver a energia exacta do valor de energia dessa orbital molecular ⁸. Porém, não se consegue determinar com precisão e exactidão a energia com que o electrão se encontra antes de atingir a molécula. Em vez disso, o que se pode determinar é a energia num determinado intervalo em que o electrão se encontra. Processos de captura electrónica dissociativa ocorrem quando um electrão é capturado numa orbital vazia, geralmente a de mais baixa energia, i. e. LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*). Desta forma, quanto maior for a resolução em energia, mais exacto é o conhecimento da referida orbital que aceita o electrão adicional. Em estudos cujo propósito é determinar a

CAPÍTULO 2. INTRODUÇÃO

energia ressonante para os electrões de baixa energia serem capturados numa orbital, obter a melhor resolução em energia possível é fundamental. É a partir desse princípio que se pretende construir um TEM capaz de produzir feixes com uma baixa dispersão energética (~ 100 meV FWHM), isto é, uma alta resolução em energia.



MONTAGEM EXPERIMENTAL

3.1. Dimensionamento

Com o intuito de realizar estudos de interacção de electrões com moléculas em fase gasosa, está em fase de implementação um aparelho de feixes electrão-molecular cruzados. Para tal, recorre-se à construção de um TEM acoplado com um espectrómetro de massa do tipo tempo de voo (ToF). Uma das fases mais importantes no dimensionamento e montagem do TEM é a implementação de um conjunto de lentes electroestáticas que são utilizadas para a colimação e focagem do feixe de electrões. Esta fase envolve o dimensionamento das lentes, bem como a simulação do feixe de electrões produzido. A geometria de cada lente, a sua fabricação e implementação é crítica no processo de montagem do monocromador. Esta etapa é fundamental para atingir uma elevada resolução em energia (~ 100 meV), e deste modo, conseguir desenvolver estudos precisos de interacção de electrões de baixa energia com moléculas.

A fase inicial do projecto tem como base um monocromador de electrões construído na Universidade da Islândia, Reykjavik, ¹⁸ assim como o pacote de desenhos originais desenvolvido. No âmbito da dissertação do Mestrado Integrado em Engenharia Física do aluno Rodrigo Rodrigues, realizou-se a adaptação do desenho de cada lente em *SolidWorks*®. Com pequenas alterações em relação ao original, foram desenvolvidas vinte e uma lentes e duas bases de suporte, de modo a fixar o TEM à flange da câmara. A Figura 3

CAPÍTULO 3. MONTAGEM EXPERIMENTAL

representa o conjunto de lentes electroestáticas desenhadas e dimensionadas para o TEM desenvolvido.

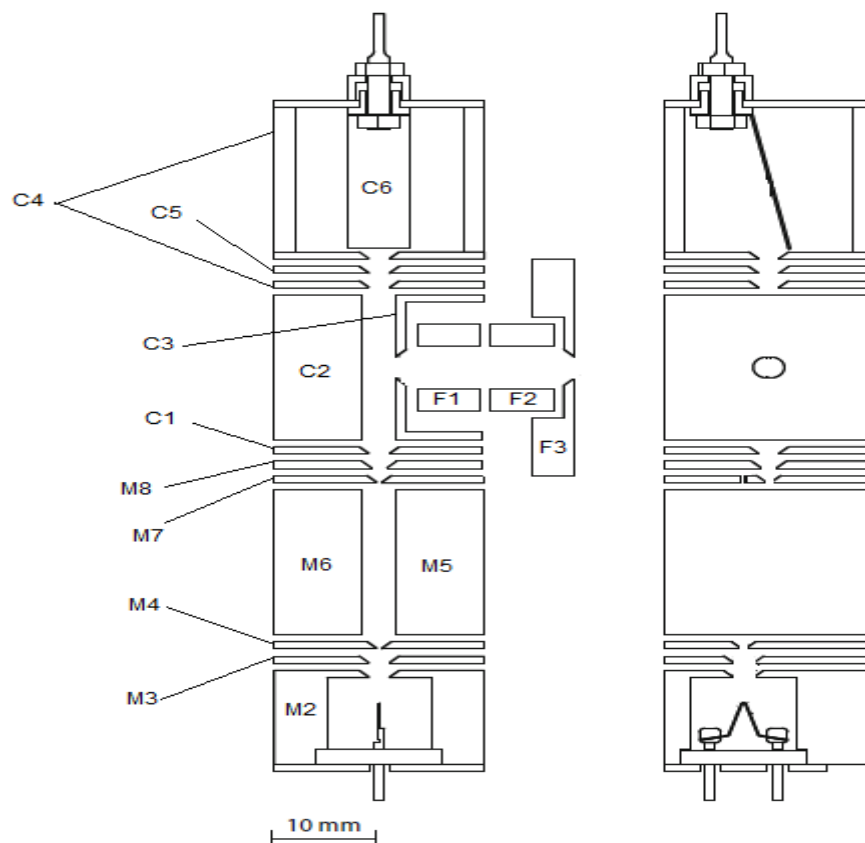


Figura 2 - Imagem esquemática do TEM. Adaptado de 18

CAPÍTULO 3. MONTAGEM EXPERIMENTAL

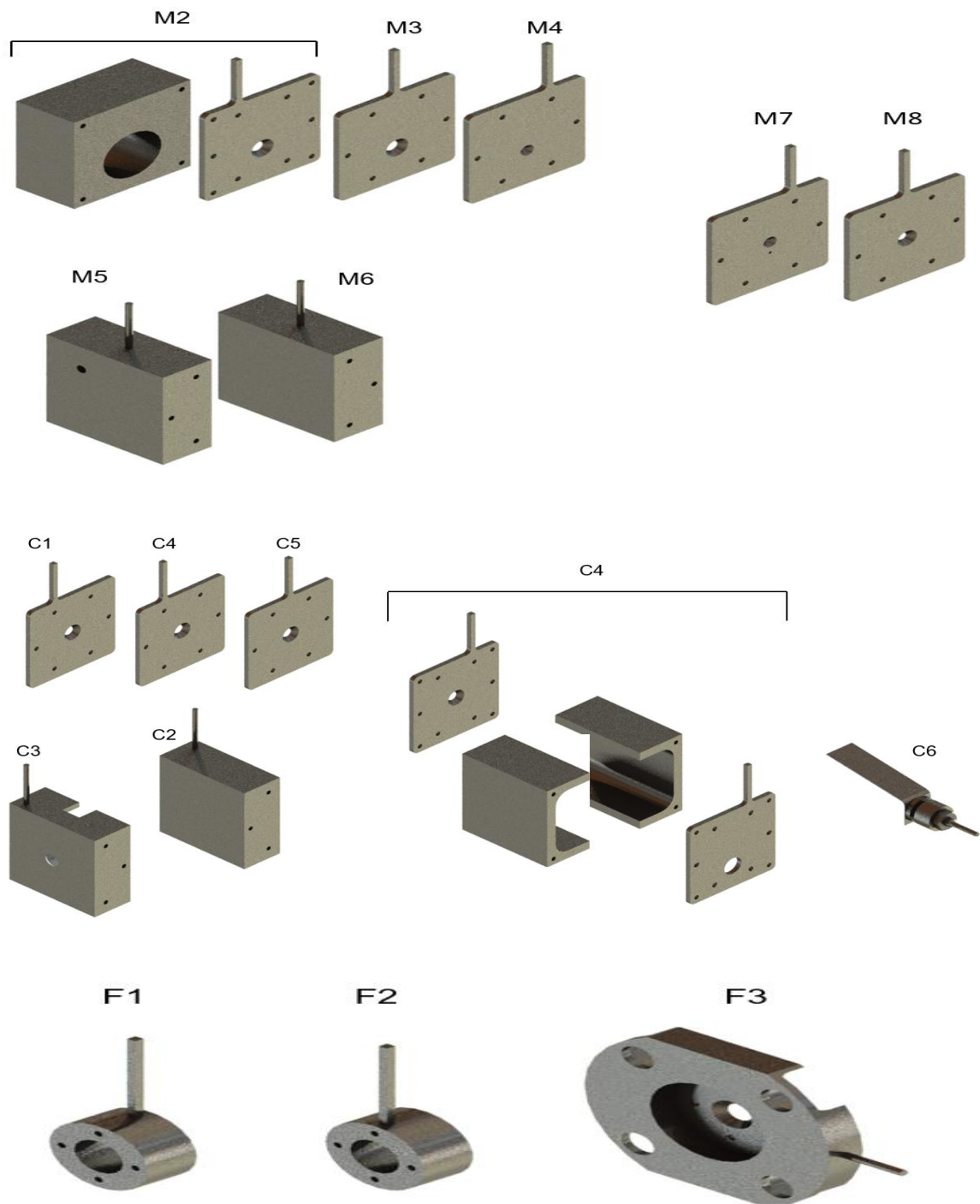


Figura 3 - Conjunto de lentes M, C e F.

As lentes estão divididas em 3 grupos: Lentes M (monocromador), C (colisão) e F (focagem) (Figura 3). Posteriormente explicar-se-á o objectivo fundamental de cada grupo, com especificidade em algumas lentes.

CAPÍTULO 3. MONTAGEM EXPERIMENTAL

Depois de ter sido efectuado o desenho das lentes assim como o suporte do monocromador, o fabrico das lentes foi feito por electroerosão a fio, realizado no núcleo de oficinas do Instituto Superior Técnico. Esta técnica permite evitar o mínimo de rugosidade possível que possa influenciar qualquer lente aquando da implementação de um campo magnético. Foi usado aço inoxidável 316 L na maquinação do monocromador ²⁴.

Os varões de suporte (Aço Inoxidável 304), que foram comprados posteriormente, e a base (Aço Inoxidável 316 L) que fixa o monocromador à flange podem ser observados na Figura 4.

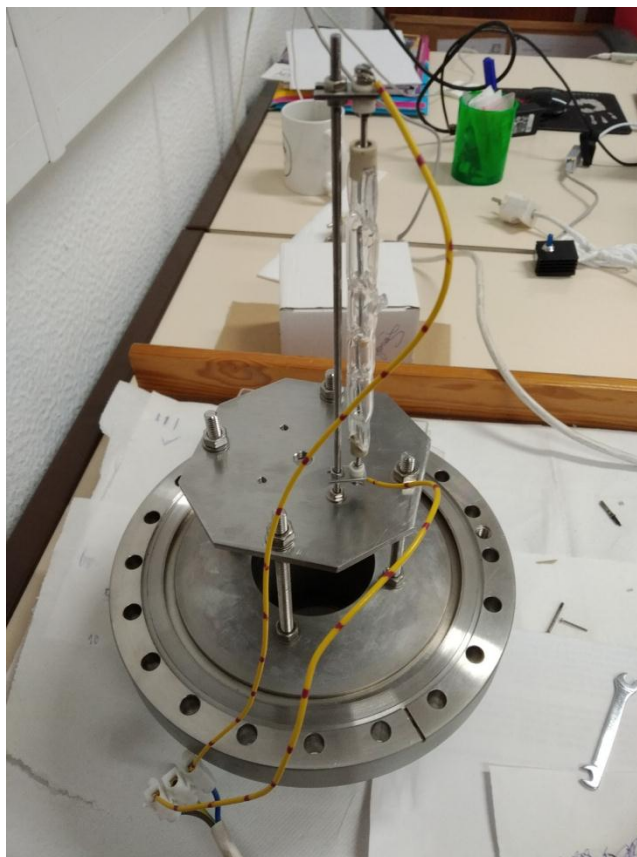


Figura 4 - Base que fixa do monocromador à flange, com um varão de suporte e lâmpada associada.

3.2. Implementação do Monocromador

O TEM foi introduzido numa câmara de alto vácuo, de 6 entradas cruzadas, com flange do tipo DN 160CF.

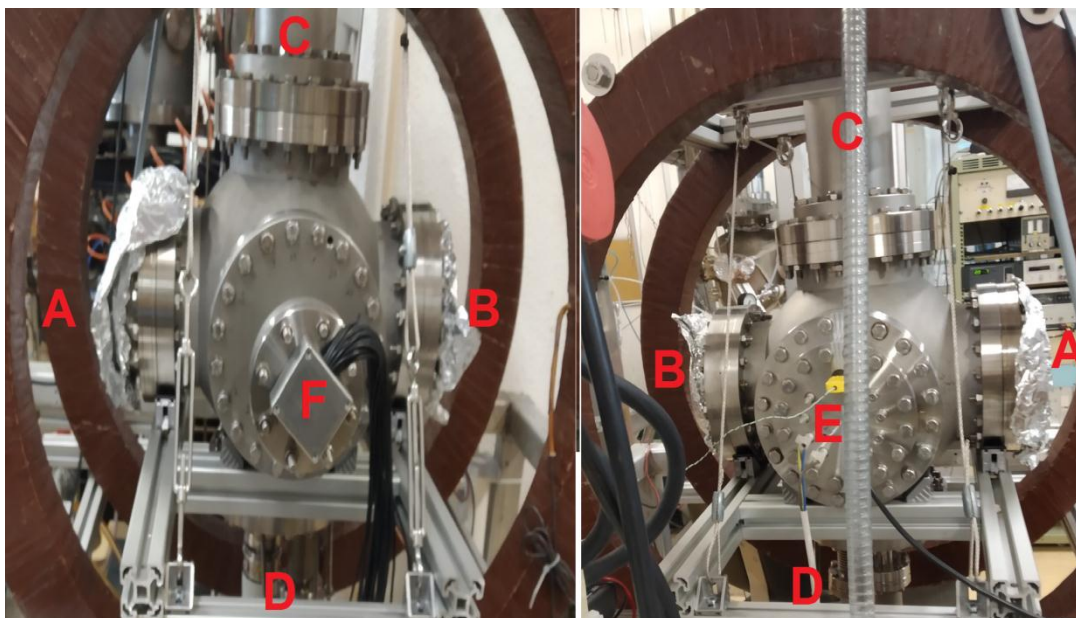


Figura 5 - Visualização da câmara de vácuo composta por seis flanges (A a F).

Na flange A vai ser implementado o tempo de voo do tipo reflectrão, e a flange B serve apenas para visualizar o interior da câmara através de uma janela. Na flange C, como se pode ver pela figura 5, encontra-se implementada a bomba turbomolecular Hipace300 da Pfeiffer e na flange D situa-se o forno molecular para introdução da amostra a estudar. As ligações das lâmpadas de aquecimento da câmara, termopar tipo K e pico amperímetro são feitas na flange E e, por último, a flange F é usada para fixar o TEM.

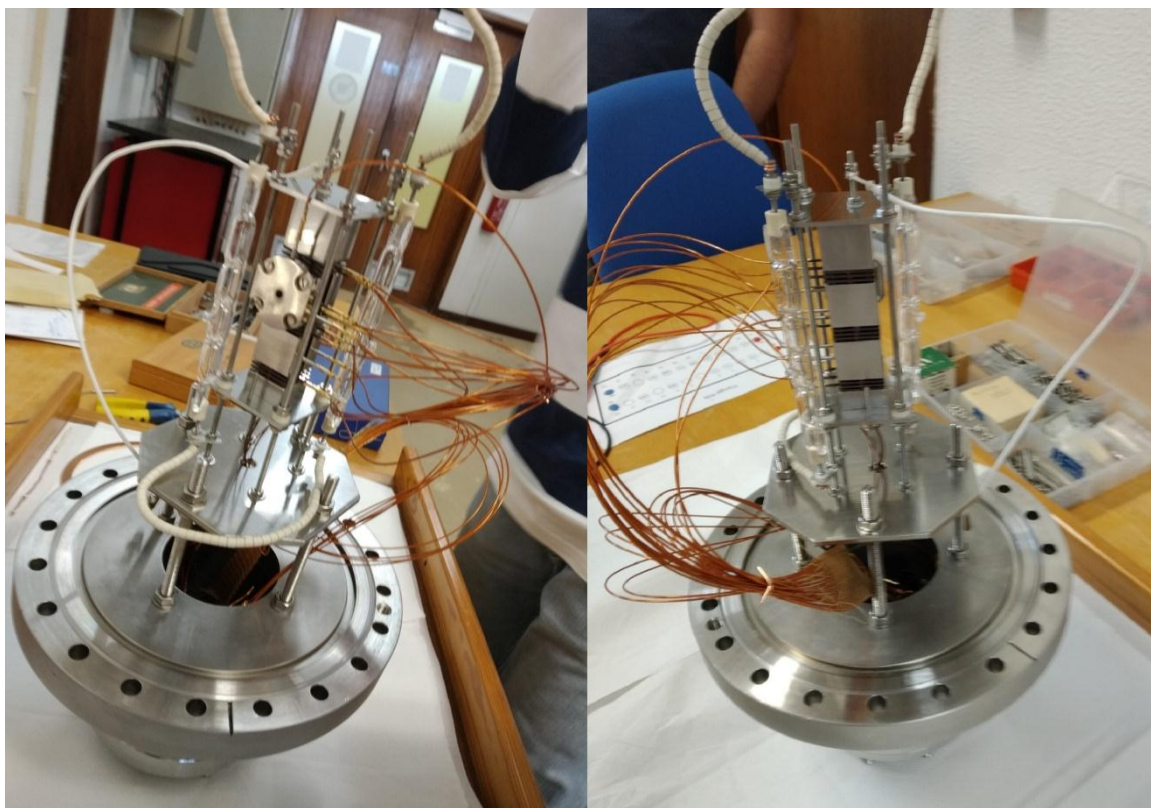


Figura 6 – Montagem completa do TEM fixado na flange F.

3.2.1. Conjunto de Lentes M

O conjunto de lentes M do TEM é responsável pela focagem, colimação e dispersão do feixe de electrões desde o filamento até à zona de colisão. Resumidamente, os electrões são emitidos a partir de um filamento de tungsténio que se encontra posicionado na lente M2. Uma diferença de potencial positiva é aplicada entre o filamento e a lente M2 fazendo com os que os electrões sejam acelerados. Os electrões ejectados são focados pelas lentes M3 e M4. Em seguida, os electrões são separados em energia pelas lentes M5 e M6, através da aplicação de um campo magnético e de um campo eléctrico. A região entre as lentes, M5 e M6, é denominada de zona de dispersão. Analogamente a um prisma óptico, os electrões emitidos do filamento serão desviados da sua trajectória de acordo com a sua energia cinética²⁵.

O feixe de electrões emitido pelo filamento entra na zona de dispersão através de um orifício de 0,5 mm situado na lente M4, delimitando uma grande parte do feixe., os electrões com velocidade mais elevada, que apresentam uma maior

CAPÍTULO 3. MONTAGEM EXPERIMENTAL

energia cinética, sofrem um menor desvio comparativamente aos electrões que têm menor velocidade, dando origem à dispersão do feixe. A dispersão tem origem na combinação de um campo eléctrico, \mathbf{E} , perpendicular a um campo magnético, \mathbf{B} . Os electrões que entram com uma velocidade paralela ao campo magnético irão ser atraídos para uma das lentes, M5 ou M6, contudo o campo magnético fará com que eles mantenham a sua trajectória, sofrendo assim apenas um desvio mínimo, como resultado da interacção dos campos. Esse desvio, chamado de velocidade de desvio, v_d , é perpendicular tanto ao campo eléctrico, \mathbf{E} , como ao campo magnético, \mathbf{B} ²⁵, e é definida vectorialmente como:

$$\mathbf{v}_d = \frac{\mathbf{E} \times \mathbf{B}}{B^2} \quad (1)$$

sendo independente da energia cinética dos electrões. Contudo, a distância x que um electrão desvia durante o tempo que passa no campo cruzado é dependente da energia cinética:

$$x = v_d t = \frac{\mathbf{E} \times \mathbf{B}}{B^2} \frac{l}{v_0} \quad (2)$$

onde t é o tempo que um electrão demora a percorrer a zona de dispersão e l o comprimento desta zona. Considerando que o campo eléctrico e o campo magnético são sempre perpendiculares entre eles, podemos dizer que $|\mathbf{E} \times \mathbf{B}| = EB$, e desta forma podemos reescrever a equação 2, e obter a seguinte equação:

$$x = v_d t = \frac{E}{B} \frac{l}{v_0} \quad (3)$$

Na zona de dispersão os electrões movem-se em trajectórias cicloidais ou trocoidais, o que dá o nome a este tipo de monocromador. O movimento é uma superposição de um movimento circular que sofre um desvio em torno de um ponto fixo. Os electrões que sofrem dispersão irão colidir na lente M7. Propositadamente, a abertura de entrada na lente M4 está descentrada em relação à M7, de maneira a que apenas uma pequena fracção do feixe original

CAPÍTULO 3. MONTAGEM EXPERIMENTAL

passa através desta lente. De seguida, o feixe entra na zona de colisão, fazendo com que todos os electrões tenham aproximadamente a mesma energia cinética. Os electrões monoenergéticos que passam pelo eléctrodo M7 são focados através da aplicação de um potencial positivo na lente M8.

A resolução em energia pode ser teoricamente calculada através da equação originalmente introduzida por Stamatovic e Schulz ¹⁷:

$$\Delta w = \frac{E^2 l^2 m \Delta D}{B^2 x^3} + eES_1 \quad (4)$$

Onde Δw é a dispersão energética, m e e a massa e carga do electrão, E e B a força do campo eléctrico e campo magnético, x a distância de desvio do electrão, l o comprimento da zona de dispersão, ΔD a soma do diâmetro dos orifícios de entrada (M4) e de saída (M7) e S_1 o diâmetro do orifício de entrada (M4).

3.2.2. Conjunto de lentes C

Depois de passarem pela lente M8, os electrões são acelerados através de um potencial aplicado na lente C1, que constitui a primeira lente do conjunto C. No entanto, para a optimização do feixe a uma energia de 0 eV os electrões são desacelerados ao passarem esta lente. Isto acontece devido ao facto dos electrões apresentarem uma energia termiônica de aproximadamente 0,5 eV. ²⁵ Deste modo, os electrões com uma baixa energia cinética que passaram a zona de dispersão são rejeitados e, por sua vez, só os electrões com energia suficientemente maior que o potencial aplicado, são transmitidos. Após passar a lente C1, o feixe de electrões interage com o feixe molecular em fase gasosa, ocorrendo interacção electrónica. Esta zona, constituída pelo conjunto de lentes C2 e C3, é denominada de zona de colisão. Tanto os processos de ionização como os de captura electrónica dissociativa ocorrem nesta zona, dependendo da energia dos electrões incidentes. É nesta zona que é introduzida a molécula em estudo, sendo aquecida e criando um feixe molecular efusivo. A molécula é introduzida a partir de um sistema de amostras alinhado perpendicularmente

CAPÍTULO 3. MONTAGEM EXPERIMENTAL

com o conjunto de lentes C2 e C3. Esse feixe irá interagir com o feixe de electrões, permitindo o estudo da molécula em questão. A possibilidade de estudar iões positivos e negativos é determinada pela energia dos electrões e pelas características da molécula.

Os iões positivos ou negativos formados na zona de colisão são extraídos por uma pequena abertura situada na lente C3, e focados pelo conjunto de lentes F, em direcção à entrada do espectrómetro de massa tempo de voo do tipo reflectrão. Contudo, no âmbito da presente dissertação, apenas houve a preocupação na optimização do feixe que é feita através da colisão deste com a gaiola de faraday. Desta forma, para não haver alteração do feixe de electrões na zona pós-colisão, as lentes C4 e C5 são colocadas a uma tensão de 0 V. Excepcionalmente, é aplicada uma tensão na lente C5, o que será discutido de forma mais detalhada no capítulo 4.

A lente C6, funciona como gaiola de Faraday. Através de um picoamperímetro é possível fazer a leitura da corrente do feixe incidente, colectada na gaiola de Faraday.

3.2.3. Conjunto de lentes F

Este conjunto de lentes é formado apenas por 3 lentes que focam os iões formados na zona de colisão para a entrada do espectrómetro de massa. Nesta tese, visto que ainda não foi implementado o espectrómetro de massa do tipo tempo de voo, as lentes F irão ser todas colocadas ao mesmo potencial que a lente C3, garantindo que não ficam carregadas e que não influenciam o feixe de electrões.

3.3. Resolução em Energia

Antes da análise das medidas de distribuição do feixe, o TEM tem de ser optimizado através de um ajuste individual das lentes electrostáticas, necessário para a obtenção de corrente mensurável na ordem dos nA. Após a obtenção de

CAPÍTULO 3. MONTAGEM EXPERIMENTAL

corrente procede-se à medição da distribuição energética do feixe de electrões.

Existem dois métodos para medir a distribuição em energia do feixe:

- método do campo retardador
- método do gás, através do uso de Cl^-/CCl_4 ou $\text{SF}_6^-/\text{SF}_6$. Em que a calibração da energia se faz a 0 eV

Nesta fase da montagem do monocromador apenas foi usado o método retardador. O método do campo retardador é independente do método do gás. Neste método um campo eléctrico retardador é aplicado na gaiola de Faraday, sendo monitorizado por um computador. É feito um varrimento em energia, i.e, a tensão aplicada na lente C6 é inicialmente de 0 V, e incrementa até -10 V durante um determinado intervalo de tempo. Tendo em conta que o feixe é monoenergético, os electrões que chegam à gaiola de Faraday possuem uma energia bem definida. Sem a aplicação de qualquer tensão na lente, o varrimento inicia-se a 0 eV em relação ao feixe. À medida que é incrementado um potencial negativo na lente retardadora (gaiola de faraday) os electrões vão sentir um efeito repulsivo. À medida que o potencial retardador aumenta, a corrente tende a baixar, até que todos os electrões são completamente retardados. Assim, no momento em que se anula completamente a corrente medida, o potencial aplicado em módulo é superior à energia dos electrões. Após obter o gráfico da corrente em função do campo retardador, é efectuado a diferenciação do mesmo. Após a diferenciação é obtida uma curva gaussiana com determinado valor de FWHM, correspondente à resolução em energia do feixe. O pico da equação diferencial indica também o valor médio da energia dos electrões.

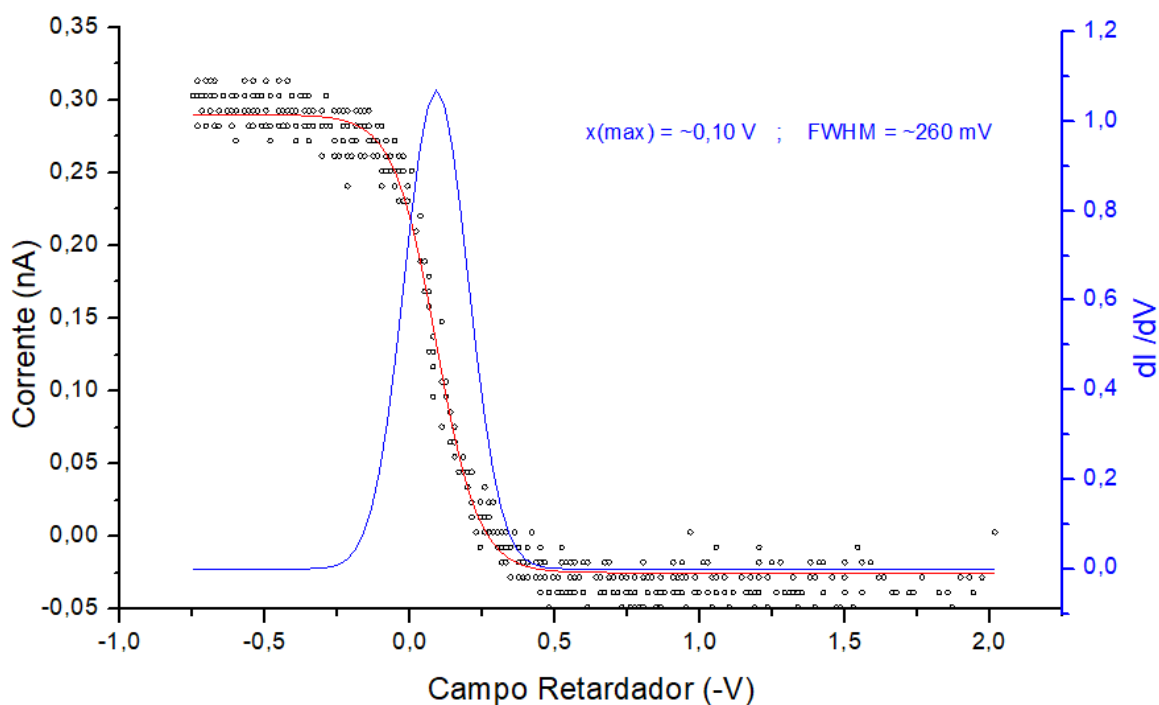


Figura 7 - Análise de resolução em energia do feixe de electrões a ~ 0 eV.

3.4. Montagem do sistema eléctrico do monocromador

Um dos principais objectivos deste trabalho, e que representa a fase inicial da montagem de um TEM, é conseguir obter uma corrente de electrões na ordem dos nA na gaiola de Faraday. Para tal, é necessário aplicar uma tensão controlada a cada lente. Através do uso de vinte fontes de tensão independentes umas das outras, é possível alimentar independentemente cada lente. A figura 8 representa o esquema eléctrico de alimentação do monocromador.

CAPÍTULO 3. MONTAGEM EXPERIMENTAL

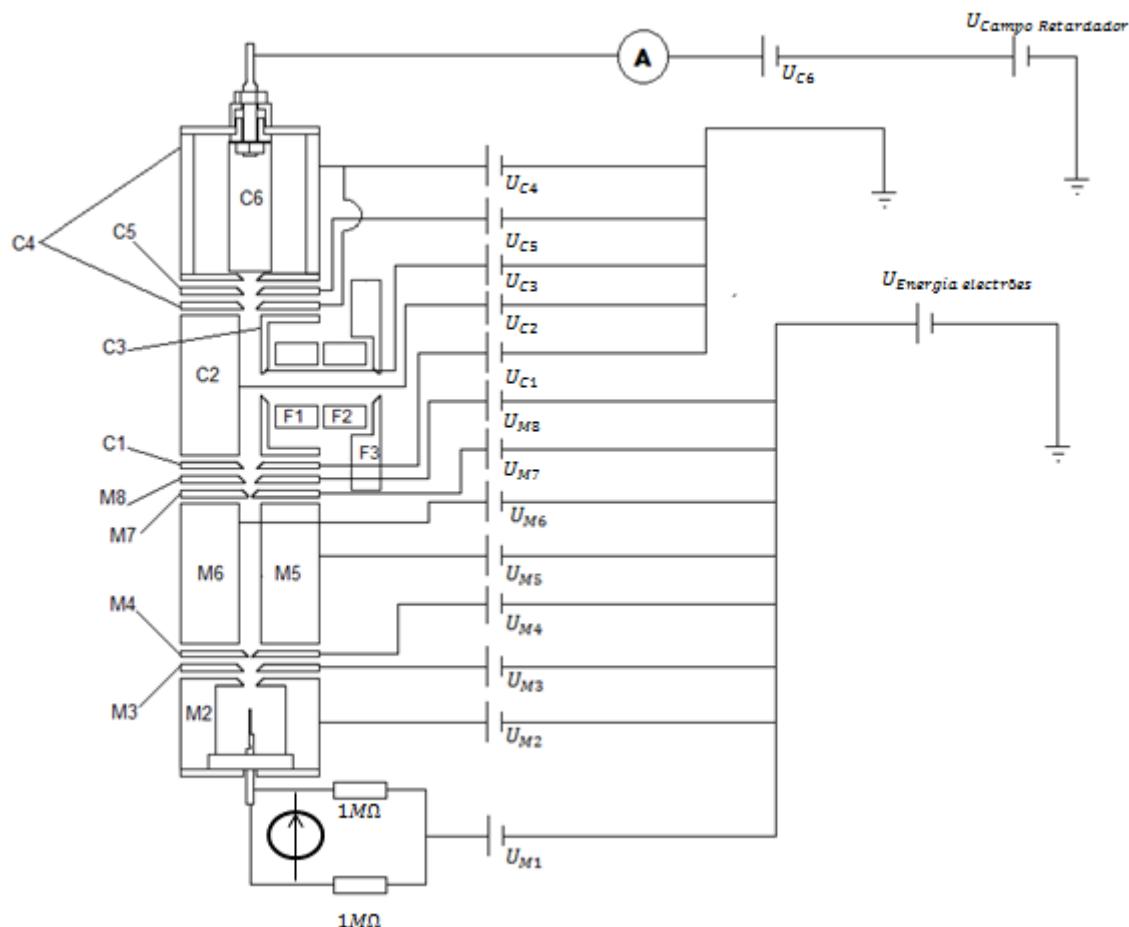


Figura 8 - Sistema eléctrico da alimentação das lentes electrostáticas do monocromador.

O grupo de lentes M está a flutuar a uma tensão variável, $U_{Energia\ electrões}$, entre -10 V e +10 V, logo à medida que se muda o valor de $U_{Energia\ electrões}$, o potencial de todas as lentes M também irá mudar. Contudo, tanto o conjunto de lentes C, como o conjunto de lentes F estão ligados à massa, não sendo afectados por $U_{Energia\ electrões}$. A aceleração dos electrões depende directamente da variação da $U_{Energia\ electrões}$ entre as lentes M8 e C1. Ao filamento é aplicada uma corrente entre 2,0 e 2,3 A. Abaixo deste intervalo, não é possível detectar corrente mensurável na escala desejada na gaiola de Faraday. Para além desta corrente, é aplicado um potencial variável ao centro do filamento, de modo a ajustar o ponto máximo de emissão de electrões do filamento. É utilizado um filamento comercial de tungsténio A054 da Agar[®]. Em todas as lentes, é possível aplicar uma tensão variável e controlada consoante a optimização em curso. No

CAPÍTULO 3. MONTAGEM EXPERIMENTAL

caso das lentes M1, M2, M8, C1, C2, C3, C4, F1, F2, F3 a tensão é variável de -10 a +10 V; as lentes M3, M4, M5, M6, M7, variam de -2 a +2 V; e, por último, a C5 e C6 variam de -150 a +150 V. A tensão de saída de cada lente é conectada a um conector fêmea de 25 pinos, que está ligado à flange da câmara. Dentro da câmara, a ligação é efectuada através de fios de cobre revestido.

Para que se faça a leitura de corrente de electrões na gaiola de Faraday, é necessário colocar um picoamperímetro em série, com uma fonte de tensão associada, como é possível observar na figura 8. Para determinar a resolução em energia a 0 eV, é aplicado um potencial positivo (~ 2 V) na gaiola de Faraday. Através da aplicação deste potencial, o varrimento da tensão aplicada na gaiola de Faraday varia de $\sim +2$ V até ~ -8 V. Genericamente, pode ser representado da seguinte forma:

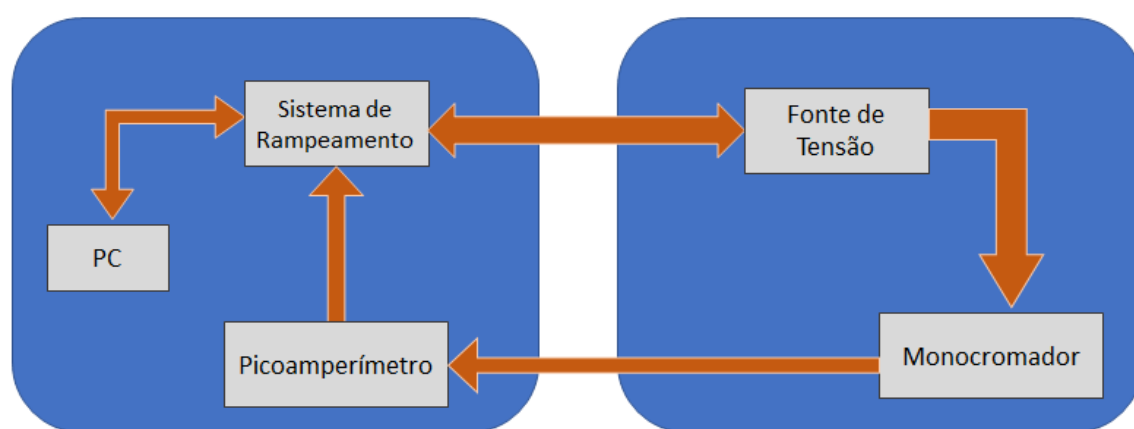


Figura 9 – Esquema genérico do funcionamento eléctrico do monocromador.

Os valores de corrente medidos através do picoamperímetro são posteriormente registados no computador de forma a fazer a leitura dos gráficos de resolução em energia.

3.5 Bobinas de Helmholtz

Anteriormente foi discutido que para a zona de dispersão é necessária combinação de um campo eléctrico, \mathbf{E} , perpendicular a um campo magnético, \mathbf{B} . O campo eléctrico é originado pela diferença de potencial aplicada no conjunto de lentes M5 e M6 e o campo magnético \mathbf{B} , é originado com o auxílio de duas bobinas de Helmholtz situadas externamente à câmara (Figura 10).

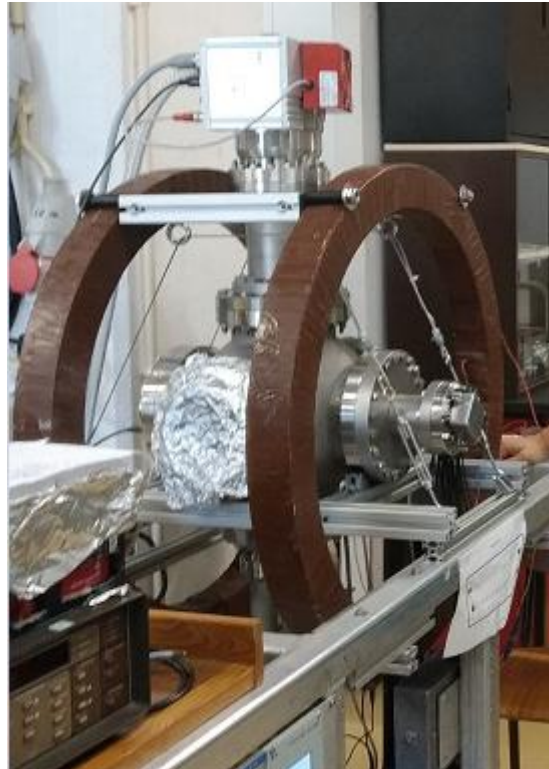


Figura 10 - Visualização das bobinas de Helmholtz alinhadas

As bobinas de Helmholtz consistem num par de bobinas idênticas de geometria circular, colocadas simetricamente ao longo de um eixo principal, separadas por uma distância, L , igual ao seu raio, R .²⁶ Através das bobinas de Helmholtz é produzido um campo magnético uniforme.. Para a produção do campo magnético é aplicada uma corrente, I , nas espiras das bobinas. O campo gerado por indução magnética B (em Tesla) é definido como²⁶:

$$B = \mu_0 \left(\frac{4}{5}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{N}{R} I \quad (5)$$

CAPÍTULO 3. MONTAGEM EXPERIMENTAL

onde $\mu_0 = 1.2566 \times 10^{-6}$ Vs/Am é a permeabilidade magnética no vazio. Sabendo que cada bobina tem aproximadamente 240 espiras, e que o raio de cada uma é de 382,5 mm, pode concluir-se que existe uma linearidade do campo magnético em função da corrente. Através do uso de um gaussímetro fez-se um ajuste linear do campo magnético em função da corrente aplicada nas bobinas, de modo a determinar a equação que nos permite calcular o campo gerado (em Gauss).

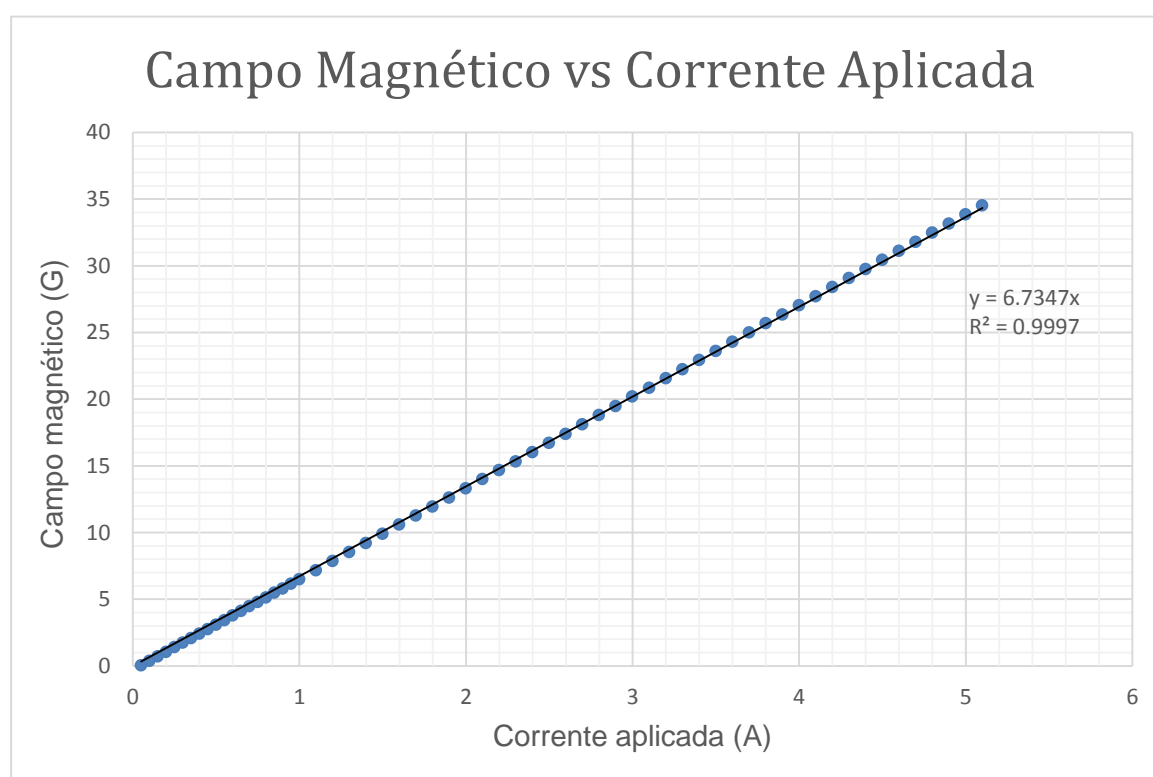


Figura 11 - Ajuste linear do campo magnético em função da corrente aplicada nas bobinas.

É importante referir que o raio das bobinas de Helmholtz está centrado com a câmara de modo a que a uniformidade do campo seja no centro da mesma. As linhas de campo são geradas na direcção do feixe de electrões. Deste modo, o TEM é posicionado na zona onde o campo magnético é uniforme.

3.6. Sistema de Vácuo

Em colisões electrão-molécula é necessário ter em conta que o livre percurso médio das moléculas deva ser maior que o tamanho da câmara onde ficará alocado o monocromador, de modo a garantir apenas colisões binárias. Para tal, e de forma a atingir o regime de fluxo molecular, é necessário garantir que as interacções ocorram em intervalo de alto vácuo (entre 1×10^{-6} e 1×10^{-8} mbar). O alto vácuo é conseguido através do uso de uma bomba turbomolecular ²⁷. A bomba turbomolecular utilizada é uma Pfeiffer HiPace[®]300. A velocidade de bombeamento máximo da bomba é 260 L/s para N_2 ²⁸.

Antes de se entrar em alto vácuo é necessário que se atinja vácuo primário. Isto é possível através do uso de uma bomba rotatória. ²⁹ Estas bombas são compressores que extraem os gases do sistema lançando-os na atmosfera. Neste caso, é usada uma bomba Alcatel 2033 de dois estágios com uma velocidade de bombeamento máximo de 6 L/s que garante uma pressão máxima de 3×10^{-2} mbar.

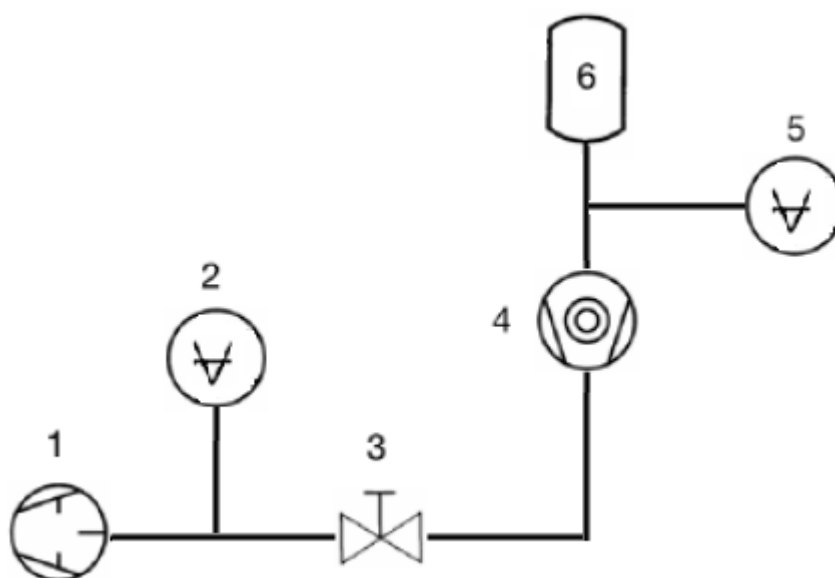


Figura 12 - Esquemático do sistema de vácuo: 1- bomba rotatória; 2- Manómetro Pirani; 3- Válvula; 4- Bomba Turbomolecular; 5- Manómetro Cabeça-Mista; 6-Câmara.



ANÁLISE E DISCUSSÃO DE RESULTADOS

Para uma análise cuidada do funcionamento do TEM é necessário garantir que todo o sistema se encontre operacional. Com o TEM instalado dentro da câmara, e com todo o sistema electrónico devidamente ligado num regime de alto vácuo, procedeu-se à aquisição de corrente eléctrica na gaiola de Faraday.

Para a aquisição de corrente, é necessário que exista uma corrente aplicada no filamento. Uma vez que nesta fase o objectivo é obter corrente na gaiola de Faraday, aplicou-se a corrente de 2.3 A ao filamento. Porém, e visto que a gaiola de Faraday é a última lente do TEM, a corrente foi medida inicialmente em lentes anteriores. Começou-se por medir corrente na lente M7, em seguida, passou-se para a lente C1, onde a corrente medida corresponde ao feixe monocromático e onde se procede à aceleração dos electrões. Após a detecção de corrente na lente C1, mediu-se na gaiola de Faraday. Os potenciais foram sempre aplicados a todas as lentes anteriores, e constantemente ajustados em cada etapa da medição da corrente de modo a termos um máximo de corrente a chegar a cada lente. É importante referir, que o campo magnético foi sempre aplicado e que este ao ser modificado, tinha uma consequência directa na corrente obtida. Existe sempre um processo de optimização cada vez que se altera a energia dos electrões.

Após a obtenção de corrente na gaiola de Faraday, na ordem dos nA,

CAPÍTULO 4. ANÁLISE E DISCUSSÃO DE RESULTADOS

procedeu-se à medição da distribuição em energia do feixe de electrões. No processo de aquisição de corrente e determinação da distribuição do feixe de electrões, utilizou-se uma energia inicial de aproximadamente 0 eV. Para ajudar na optimização do feixe, nomeadamente através da optimização individual de cada lente, foram realizadas simulações usando o programa SIMION®, facilitando assim o trabalho experimental inicial para esta energia. Através das simulações foi possível testar diferentes condições experimentais, nomeadamente o valor do campo magnético (Figura 13). Verificou-se através da simulação que aplicando um campo magnético de 45 G é possível obter uma resolução em energia na ordem dos 159 meV (Figura 14).

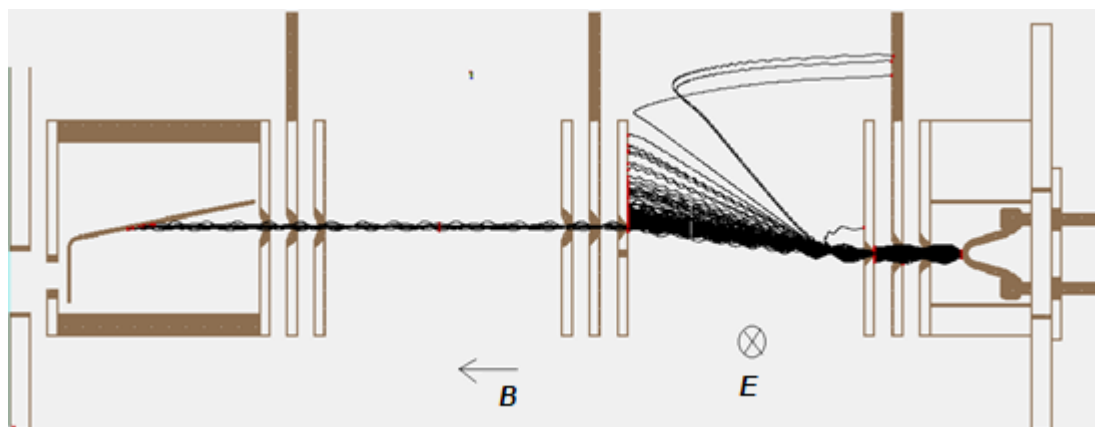


Figura 13 - Simulação do comportamento do feixe de electrões, no monocromador trocoidal de electrões.

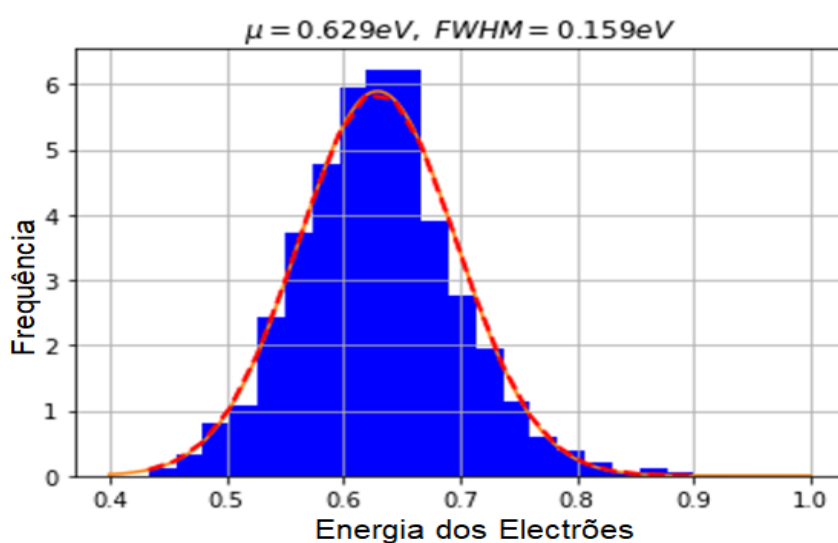


Figura 14 - Resolução esperada com efeito na simulação efectuada.

CAPÍTULO 4. ANÁLISE E DISCUSSÃO DE RESULTADOS

Cada vez que o campo magnético foi alterado, toda a optimização das lentes teve de ser alterada. Estas alterações têm uma influência directa na resolução em energia. No entanto, um aumento ligeiro do campo magnético, não reduziu drasticamente a corrente obtida na gaiola de Faraday, facilitando assim a própria optimização.

A corrente de electrões colectada na gaiola de Faraday é medida através do picoamperímetro Keithley® 617 Programmable Electrometer. Em seguida esses valores foram registados no computador, através de um sistema de aquisição de dados. Foi obtida uma relação da corrente de electrões na gaiola de Faraday em função do potencial do campo retardador aplicado. A Figura 15 representa a corrente medida em função do potencial retardador aplicado na gaiola de Faraday.

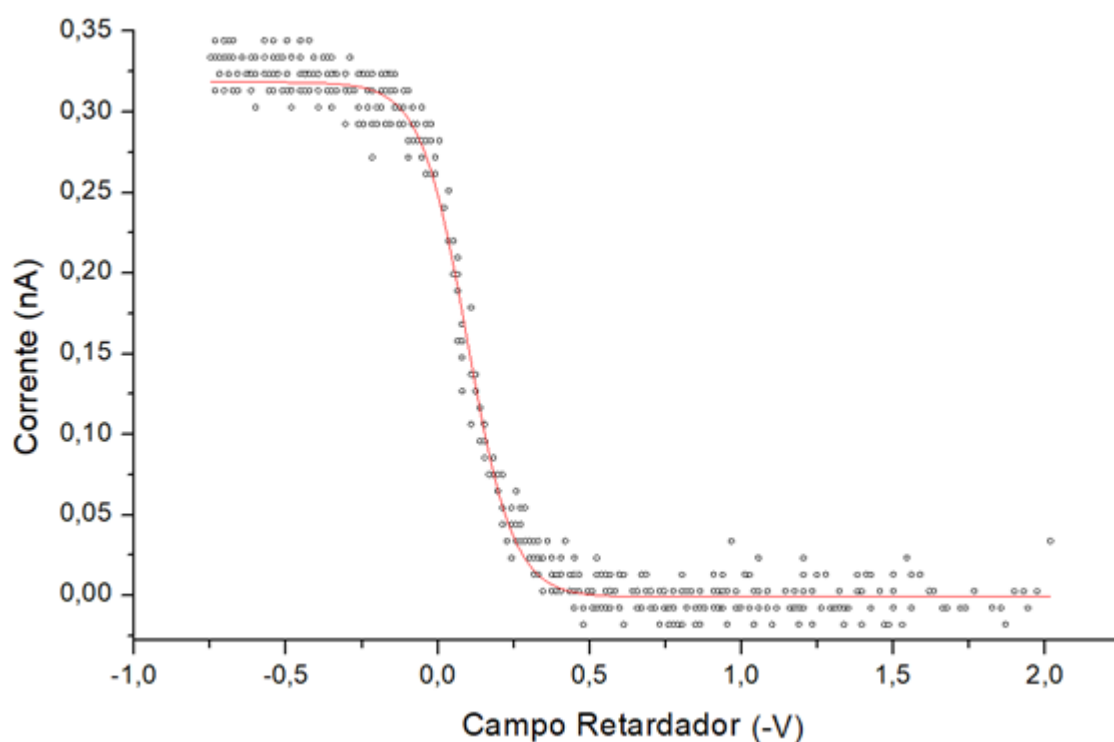


Figura 15 - Corrente medida na gaiola de Faraday, com o ajuste associado.

Aos pontos adquiridos de corrente de electrões em função do potencial

CAPÍTULO 4. ANÁLISE E DISCUSSÃO DE RESULTADOS

retardador aplicado na gaiola de Faraday, foi feito um ajuste de uma função sigmoidal de Boltzman, através do programa *OriginPro 8.5*[®], derivando posteriormente, esse ajuste de corrente em função do potencial aplicado. Com a aplicação de um campo retardador verifica-se uma queda de corrente. A diferenciação da curva obtida dá origem a uma derivada negativa, sendo convertida para uma derivada positiva através da inversão do sinal, tal como se pode ver na Figura 16.

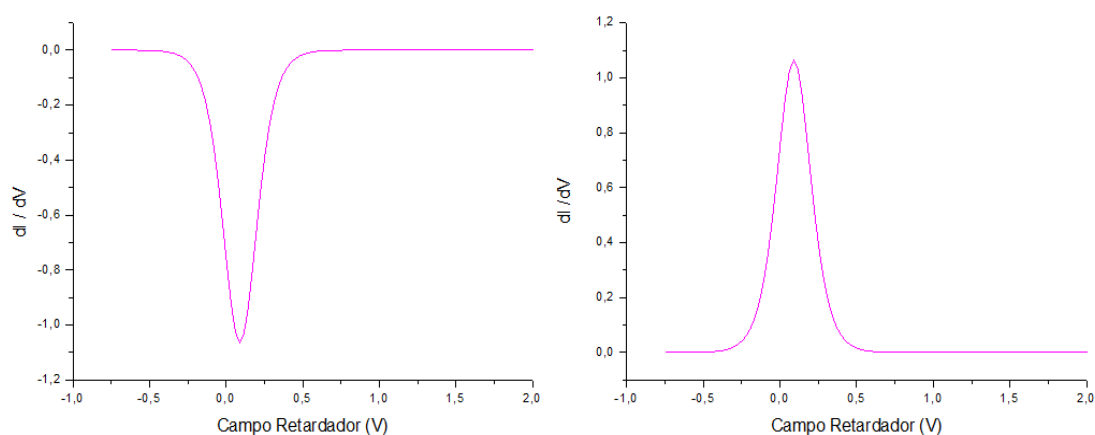


Figura 16 - Derivada positiva e negativa da corrente adquirida na gaiola de Faraday.

Na Função Gaussiana obtida, a FWHM, corresponde à resolução em energia do feixe de electrões, colectado na gaiola de Faraday.

Tendo em conta os resultados obtidos na simulação, e utilizando uma optimização de lentes bastante próxima da simulada, foi feita uma análise gráfica do feixe de ~ 0 eV, representado na figura 17.

CAPÍTULO 4. ANÁLISE E DISCUSSÃO DE RESULTADOS

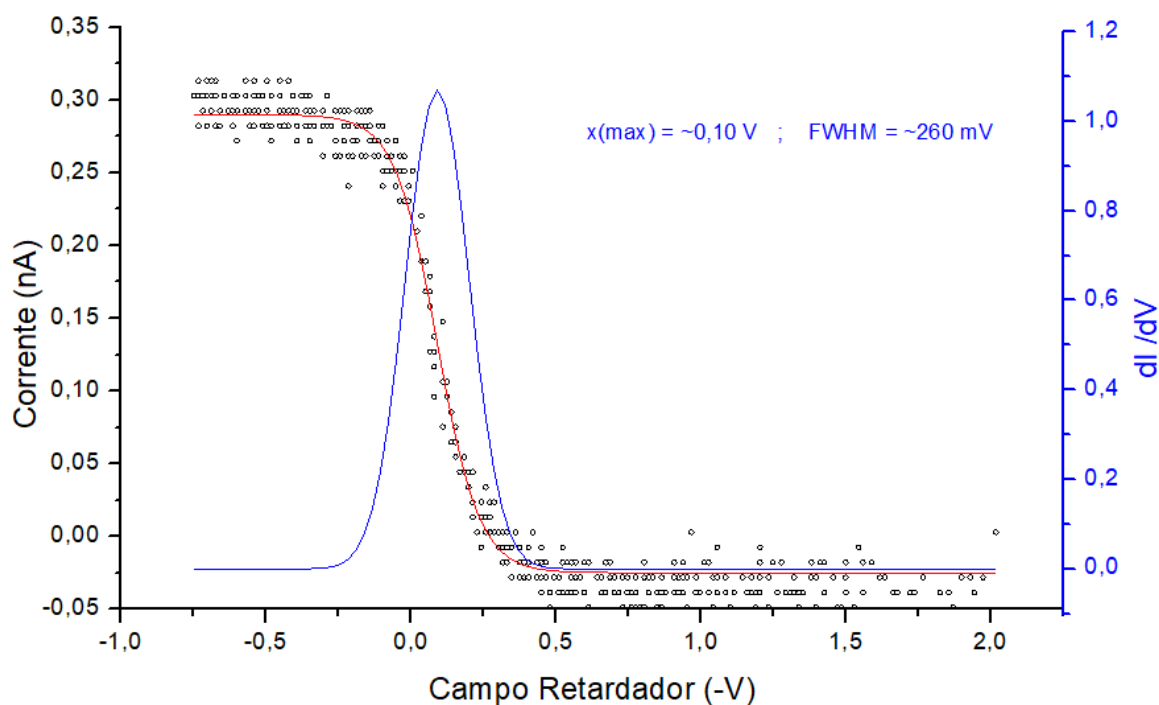


Figura 17 – Análise da resolução em energia do feixe de electrões a ~ 0 eV.

A resolução em energia obtida para o feixe a cerca de 0 eV foi de ~ 260 meV. Tendo em vista determinar a resolução em energia a ~ 0 eV, é necessário fazer um varrimento do potencial retardador aplicado na gaiola de Faraday de +2V a -8V. Desta forma é possível determinar o perfil de corrente de electrões a ~ 0 eV.

Para além do feixe de electrões a ~ 0 eV, foi feita a optimização para $\sim 1,5$ eV e $\sim 3,5$ eV. Através da análise dos resultados para estas três energias, observou-se que o aumento da energia do feixe, tende a deteriorar a resolução em energia, como se pode ver na figura 18.

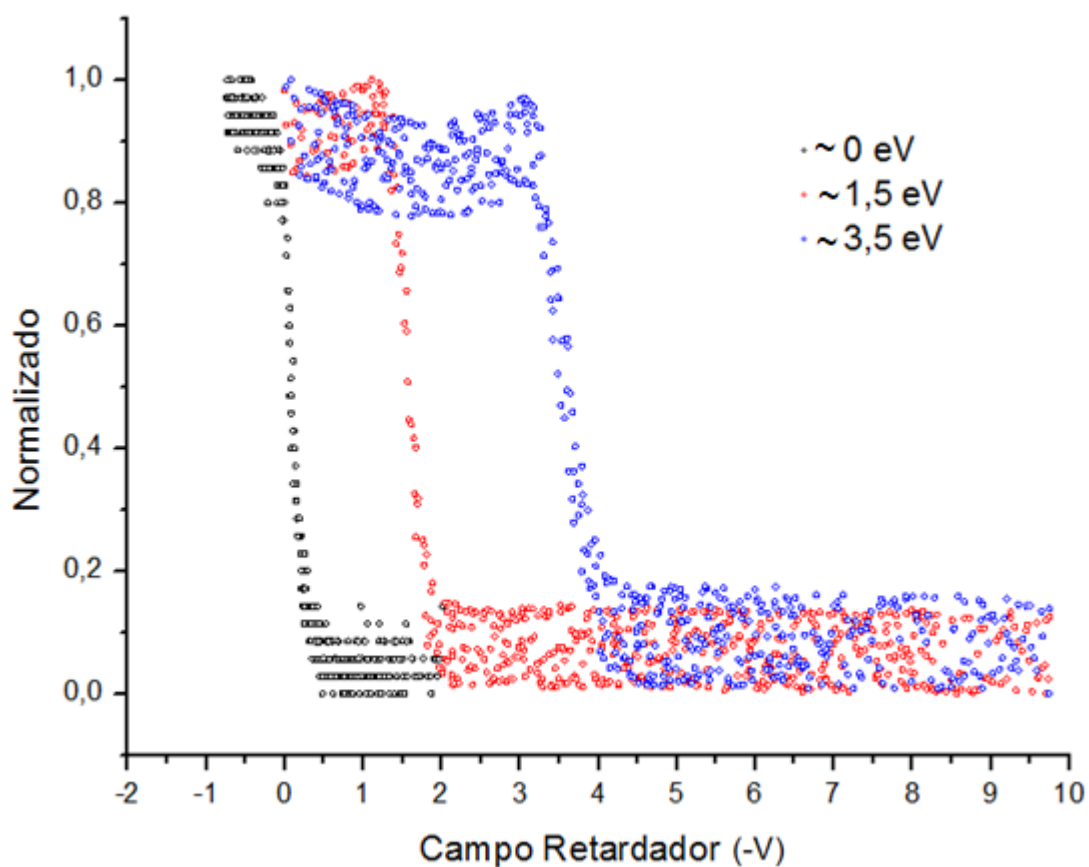


Figura 18 - Corrente medida na gaiola de Faraday para três energias diferentes.

A resolução em energia para electrões com ~ 0 eV foi de ~ 260 meV. O aumento da energia do feixe para 1,5 eV e 3,5 eV deteriorou a resolução para ~ 365 meV, e ~ 500 meV, respectivamente. Para cada energia do feixe de electrões, a optimização das lentes teve de ser reajustada, assim como a corrente do filamento e o campo magnético produzido pelas bobinas de Helmholtz. A tabela 1 resume os valores de tensão aplicados em cada lente para as diferentes energias de feixe.

CAPÍTULO 4. ANÁLISE E DISCUSSÃO DE RESULTADOS

Tabela 1 -Valores de tensão (em V) aplicados às diferentes lentes na otimização do feixe de electrões a 0, 1,5 e 3,5 eV.

Lente	Energia do Feixe		
	0 eV	1,5 eV	3,5 eV
M1	1,05	0,25	0,25
M2	2,93	0,36	0,53
M3	0,781	1,582	1,364
M4	0,771	0,871	0,732
M5	0,285	1,768	1,462
M6	-0,285	0,198	-0,262
M7	-1,250	1,802	-1,551
M8	0,94	3,91	0,30
C1	-0,75	-3,80	-4,73
C2	2,86	2,10	3,28
C3	0,09	-1,11	-1,10
C4	0,00	0,00	0,00
C5	0,00	-0,8	-2,0
Corrente do Filamento	2,30 A	2,10 A	2,10 A
Campo Magnético	40 G	34 G	34 G

De referir que à excepção do feixe a ~ 0 eV, foi utilizado um potencial negativo na lente C5. O feixe de electrões ao embater na lente C4 ou na C5 causa a formação de electrões secundários. Consequentemente, esses electrões formados, irão chegar à gaiola de Faraday. Devido a isso, o valor da corrente medido é ligeiramente superior e não constante até ao início da queda, provocada pelo aumento do campo retardador. Logo, a aplicação deste potencial tem por efeito estabilizar a corrente antes do início da queda. Assim, a aplicação de um potencial na lente C5 elimina os electrões secundários que foram formados.

A resolução determinada corresponde à dispersão do feixe que chega à gaiola de Faraday. Porém na zona de colisão é esperada que a resolução seja mais

CAPÍTULO 4. ANÁLISE E DISCUSSÃO DE RESULTADOS

elevada. Assumindo, que a secção eficaz do feixe que passa na zona de colisão, assim como na gaiola de Faraday, tem um formato aproximadamente circular, é possível descrever a área como:

$$A_{colisão} = \pi R_{colisão}^2 \quad (6)$$

e,

$$A_{gaiola} = \pi R_{gaiola}^2 \quad (7)$$

Considerando que existe uma linearidade na resolução e considerando um feixe cónico, tem-se:

$$R_{colisão} = \frac{A_{colisão} R_{gaiola}}{A_{gaiola}} \quad (8)$$

Sendo $R_{colisão} = 1,27 \text{ mm}$ e $R_{gaiola} = 2,32 \text{ mm}$, $R_{colisão}$ é dado por:

$$R_{colisão} \cong 0,3 R_{gaiola} \quad (8)$$

Logo, considerando as aproximações acima explicadas, a resolução na zona de colisão será aproximadamente 70% melhor que a obtida na gaiola de Faraday.



CONCLUSÃO

Através da análise dos resultados, conclui-se que a resolução em energia determinada pela FWHM da derivada da corrente em função do potencial de retardo depende da energia do feixe de electrões. Com o aumento da energia do feixe, a resolução diminui. Foi possível observar nas diversas optimizações do TEM, a influência e importância da zona de dispersão (lentes M5 e M6) assim como o campo magnético aplicado. Embora todas as lentes sejam fundamentais para a optimização do feixe, estes dois parâmetros têm uma influência significativa na monocromatização do feixe.

Por sua vez, também se pode concluir que teoricamente a resolução será melhor na zona de colisão, podendo esta ser determinada pelo método do gás, através da ressonância característica a ~ 0 eV dos iões Cl^+/CCl_4 ou $\text{SF}_6^+/\text{SF}_6$.

Por último, de forma a atingir uma melhor resolução, foram feitas algumas melhorias. Tendo em conta que a cabeça mista do manómetro de pressão é magnético, distorcendo o campo gerado pelas bobinas de Helmholtz, este foi distanciado da acção do campo magnético. A bomba turbomolecular foi igualmente afastada das bobinas, utilizando um adaptador.



TRABALHO FUTURO

Com o intuito de obter melhor resolução do feixe de electrões, será necessário proceder a algumas alterações no sistema. Uma das melhorias a serem efectuadas num futuro próximo está associada à substituição de alguns materiais ligeiramente magnéticos que se encontram dentro da câmara. É imprescindível que todo o material utilizado no TEM seja constituído por aço inoxidável 316L. Relativamente à parte do sistema electrónico, é necessário averiguar os componentes que fazem o controlo automático das fontes de alimentação, pois só foi possível fazer medições até um máximo de 5-6 eV. Outro aspecto fundamental, está relacionado com a limitação de corrente das bobinas. As bobinas estavam limitadas a 6 A (40 G) por duas fontes de alimentação ligadas em série. Logo, para campo magnético maiores, é necessário substituir ou adicionar uma outra fonte.

A implementação de ToF tipo reflectrão é essencial para determinar a resolução na zona de colisão pelo método do gás.

BIBLIOGRAFIA

- 1 R. M. Thorman, T. P. Ragesh Kumar, D. Howard Fairbrother and O. Ingólfsson, The role of low-energy electrons in focused electron beam induced deposition: Four case studies of representative precursors, *Beilstein J. Nanotechnol.*, 2015, **6**, 1904–1926.
- 2 B. Boudaïffa, P. Cloutier, D. Hunting, M. A. Huels and L. Sanche, Resonant formation of DNA strand breaks by low-energy (3 to 20 eV) electrons, *Science*, 2000, **287**, 1658–60.
- 3 X. Pan, P. Cloutier, D. Hunting and L. Sanche, Dissociative Electron Attachment to DNA, *Phys. Rev. Lett.*, 2003, **90**, 4.
- 4 J. Kopyra, C. Koenig-Lehmann, I. Bald and E. Illenberger, A single slow electron triggers the loss of both chlorine atoms from the anticancer drug cisplatin: Implications for chemoradiation therapy, *Angew. Chemie - Int. Ed.*, 2009, **48**, 7904–7907.
- 5 J. Adams and M. Kauffman, Development of the Proteasome Inhibitor Velcade TM (Bortezomib), *Cancer Invest.*, 2004, **22**, 304–311.
- 6 H. Defrancesco, J. Dudley and A. Coca, Boron Chemistry: An Overview, *ACS Symp. Ser.*, 2016, **1236**, 1–25.
- 7 W. Sailer, A. Pelc, M. Probst, J. Limtrakul, P. Scheier, E. Illenberger and T. D. Märk, Dissociative electron attachment to acetic acid (CH₃COOH), *Chem. Phys. Lett.*, 2003, **378**, 250–256.
- 8 K. Graupner, T. L. Merrigan, T. A. Field, T. G. A. Youngs and P. C. Marr, Dissociative electron attachment to HCCCN, *New J. Phys.*, , DOI:10.1088/1367-2630/8/7/117.
- 9 T. A. Field, A. E. Slattery, D. J. Adams and D. D. Morrison, Experimental observation of dissociative electron attachment to S₂O and S₂O₂ with a new spectrometer for unstable molecules, *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.*, 2005, **38**, 255–264.
- 10 Trustees of Wellesley College, Low-Energy Electron Guns, https://www.wellesley.edu/chemistry/facultystaff/arumainayagam/research/apparatus/electron_gun, (accessed 27 January 2019).
- 11 L. Sanche, Low energy electron-driven damage in biomolecules, *Eur. Phys. J. D*, 2005, **35**, 367–390.
- 12 S. Lehnert, *Biomolecular action of ionizing radiation*, Taylor & Francis, 1st edn., 2007.
- 13 B. D. Michael and P. O. Neill, A Sting in the Tail of Electron Tracks,

BIBLIOGRAFIA

- Science*, 2000, **287**, 1603–1604.
- 14 E. ; M. J. Illenberger, in *Gaseous Molecular Ions*, Darmstadt : Steinkopff Verlag, 1st editio., 1992.
 - 15 T. D. Märk, in *Electron - Molecular and Their Applications, Volume 1*, ed. L. G. Christophorou, 1984.
 - 16 J. J. Munro, S. Harrison, M. M. Fujimoto and J. Tennyson, A dissociative electron attachment cross-section estimator, *J. Phys. Conf. Ser.*, , DOI:10.1088/1742-6596/388/1/012013.
 - 17 V. Grill, H. Drexel, W. Sailer, M. Lezius and T. D. Mrk, Operating principle of an electron monochromator in an axial magnetic field, *J. Mass Spectrom.*, 2001, **36**, 151–158.
 - 18 E. H. Bjarnason, B. Ómarsson, S. Engmann, F. H. Ómarsson and O. Ingólfsson, Dissociative electron attachment to titatinum tetrachloride and titanium tetraisopropoxide, *Eur. Phys. J. D*, , DOI:10.1140/epjd/e2014-50091-9.
 - 19 V. G. Voinov, Y. V. Vasil'Ev, J. Morré, D. F. Barofsky, M. L. Deinzer, M. Gonin, T. F. Egan and K. Führer, A resonant electron capture time-of-flight MS with trochoidal electron monochromator, *Anal. Chem.*, 2003, **75**, 3001–3009.
 - 20 E. P. Wigner, On the behavior of cross sections near thresholds, *Phys. Rev.*, 1948, **73**, 1002–1009.
 - 21 D. Klar, M. W. Ruf and H. Hotop, Attachment of electrons to molecules at submillielectronvolt resolution, *Chem. Phys. Lett.*, 1992, **189**, 448–454.
 - 22 M. R. McMillan and J. H. Moore, Optimization of the trochoidal electron monochromator, *Rev. Sci. Instrum.*, 1980, **51**, 944–950.
 - 23 D. Guyomarc'h and J. M. Layet, A Trochoidal Monochromator to Measure Electron Beam Energy Distribution in Axial Magnetic Field, *Le J. Phys. IV*, 1995, **05**, C6-89-C6-92.
 - 24 G. Magnetics, What is the difference between the magnetic properties of 304 and 316 stainless steel?
 - 25 N. Rerum, *Electron Attachment Studies to Molecules Relevant to Atmospheric Science on Earth & the Origins of Life in Space*, Universität Innsbruck, 2002.
 - 26 Ed Ramsden, *Hall Effect Sensors: Theory and Application*, Advanstar Communications.
 - 27 J. F. O'Hanlon, *A User's Guide to Vacuum Technology*, .

BIBLIOGRAFIA

- 28 PFEIFFER, Hipace300-manual,
https://www.lesker.com/newweb/vacuum_pumps/pdf/manuals/hipace300-manual.pdf, (accessed 23 January 2019).
- 29 M. Á. C. M. I. Moutinho, A. M. C.; Silva, Maria Eugénia S. Froteira & Cunha, *TECNOLOGIA DE VÁCUO*, 1^a Edição., 1980.

